

0,1361 g Substanz lieferten 0,2224 g schwefelsauren Baryt oder 22,4 Proz. Schwefel.

0,103 g Substanz lieferten nach Kjeldahl 19,02 Proz. Stickstoff.

Berechnet für  $C_4H_4N_2SO_2$ :

S = 22,22 Proz. und N = 19,44 Proz.

Darmstadt, 11. Juli 1894.

Chem. Techn. Laboratorium (Privat).

---

Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Grossh.  
Techn. Hochschule Karlsruhe.

## Ueber wasserlösliche Kresolpräparate.

Von C. Engler und E. Dieckhoff.

(Eingegangen den 8. VII. 1894.)

Die zur Zeit in Anwendung befindlichen Kresolpräparate zerfallen in solche, die mit Wasser Emulsionen bilden und in wasserlösliche. Standen früher die ersteren, deren Repräsentant das Kreolin ist, im Vordergrunde, so hat sich in den letzten Jahren das Interesse der beteiligten Kreise mehr den wasserlöslichen Präparaten zugewendet. Die wichtigsten der letzteren sind die folgenden:

Sapocarb. Das Präparat stellt nach früheren Veröffentlichungen eine Lösung von reiner oder roher Karbolsäure in Seife dar und kommt in Marken von verschiedenem Grade der Reinheit, als Sapocarb 00, 0, 1, 2, in den Handel. Die drei ersten Sorten sind in Wasser klar löslich, Sapocarb 2 bildet dagegen eine Emulsion. Je nach ihrer Reinheit dienen sie für feinere oder gröbere Desinfektionszwecke und als Antiparasiticum.

Lysol, nach dem Dammann'schen Patent No. 52 129 von der Firma Schülke & Mayr in Hamburg hergestellt, bildet eine neutrale Lösung von 50 Proz. freiem Kresol in Seife, welche in reinem Wasser klar löslich ist und beliebig damit verdünnt werden kann, ohne eine Trübung zu zeigen. Es kommt in den Handel als Lysolum purum und Lysolum crudum, von denen das erstere hauptsächlich für chirurgische Zwecke und für feinere Desinfektion, das letztere mehr für gröbere Desinfektion und als Antiparasiticum dient.

**Solveol.** Dasselbe wird nach Patent 57 842 von F. von Heyden's Nachfolger in Radebeul bei Dresden fabriziert und ist eine neutrale Lösung von Kresol in wässerigem kresotinsaurem Natrium. Es ist für chirurgische Zwecke und zur feineren Desinfektion bestimmt, enthält 23,6 Proz. freies Kresol und ist in Wasser, auch in kalkhaltigem, klar löslich. Verdünnt man es nach und nach mit Wasser, so tritt bald starke Trübung ein, die beim Verdünnen bis zu 1 Proz. Solveolgehalt nicht ganz verschwindet. Fast vollständig verschwindet die Trübung, wenn man das Solveol in einen großen Ueberschuss von Wasser gießt.

**Solutol** wird nach dem gleichen Patentverfahren und von derselben Firma fabriziert wie das Solveol; es ist eine alkalische Lösung von Kresol in Kresolnatrium und soll in 100 cc 15,1 g = 13,1 Proz. freies Kresol und 45,3 g als Kresolnatrium enthalten. Mit Wasser vermischt, trübt es sich zuerst, wird dann wieder klarer, doch ist auch eine 1proz. Lösung noch schwach trübe. Das rohe Solutol, welches für gröbere Desinfektionszwecke bestimmt ist, giebt stärkere Trübung als das für feinere Zwecke bestimmte reine Präparat.

Imitationen des Lysols wurden nach Bekanntwerden dessen Herstellungsweise in dem wasserlöslichen Phenolin (Artmann), in dem Kresol (Raschig)<sup>1)</sup>, welches letztere ebenfalls eine Lösung von 50 Proz. freiem Kresol in wässriger Seife ist und freie Fettsäure enthält, und dem Sapokresol (Schweissinger) eingeführt.

**Tri-kresol.** Bald nachdem man gefunden hatte, daß es gelinge, die Kresole durch Vermischen mit gewissen organischsauren Alkalisalzen (Seife, kresotinsaures Natrium etc.) wasserlöslich zu machen, fand Gruber,<sup>2)</sup> daß die bisher für unlöslich oder doch sehr schwer löslich gehaltenen freien und reinen Kresole in Wasser so leicht löslich sind, daß eine solche Lösung ohne weiteres für chirurgische und operative Zwecke verwendet werden könne, wobei sowohl die aus Steinkohlentheer, als auch auf synthetischem Wege hergestellten Kresolgemische anwendbar sind, von welchen man wässrige Lösungen von bis zu 2,5 Proz. Kresolgehalt durch bloßes Schütteln mit Wasser herstellen kann. Die Chemische Fabrik auf

<sup>1)</sup> Reichs-Mediz.-Anzeiger 1893, No. 24.

<sup>2)</sup> Arch. f. Hyg. Bd. 17, S. 618.

Aktien (vorm. Schering) in Berlin bringt ein solches Kresolgemisch unter der Bezeichnung „Tri-kresol“ in den Handel, welches eine fast farblose, klare Flüssigkeit darstellt und zwischen 183 und 202° fast vollständig überdestillieren soll.<sup>3)</sup>

Wir haben eine Anzahl der vorbezeichneten Präparate, so wie sie in den Handel kommen, einer Prüfung unterzogen, deren Resultate in folgendem zur Mitteilung gelangen mögen.

Hinsichtlich des Sapocarbons verweisen wir auf frühere Untersuchungen<sup>4)</sup> des einen von uns, die wir hier jedoch des Vergleiches halber in der Kürze nochmals mitteilen:

	Aschen- menge (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Oeliges Rohdestillat (bis 225°)	Phenole (Kresole etc.)
Sapokarbol 00 (wasserlöslich)	2,6	46,8	37,3
Sapokarbol 0 ( desgl. )	7,7	43,5	37,6
Sapokarbol 1 ( desgl. )	7,6	46,8	44,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
Sapokarbol 2 (mit Wasser milchig)	3,9	14,6	2,3

Ueber das Lysol liegen aus hiesigem Laboratorium<sup>1)</sup> schon frühere Versuche vor. Der Aschengehalt (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) des Lysols, welcher nach jenen Versuchen 6,52 Proz. betrug, wurde bei einem neuerdings geprüften Präparate des Handels zu 6,8 Proz. gefunden. Die Prüfung auf den Kresolgehalt, dessen Kontrolle in hiesigem Laboratorium gehandhabt wird, ergab bisher stets den auf den Flaschen verzeichneten Gehalt von 50 Proz. Die Prüfung erfolgt nach der von Raupenstrauch<sup>2)</sup> veröffentlichten Methode. Da in neuerer Zeit die Richtigkeit der gemachten Angaben in einer Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Chem. Fabrik auf Akt. (vorm. Schering) in Berlin über Tri-kresol<sup>3)</sup> bestritten worden ist, haben wir eine erneute genaue Prüfung zweier Lysolproben auf ihren Gehalt an Kresol vorgenommen.

Die Bestimmung der Bestandteile des Lysols wurde in dem Schering'schen Laboratorium in folgender Weise ausgeführt: 500 g Lysol wurden, unter Zusatz von Kochsalz, um das Schäumen zu

<sup>3)</sup> Pharm. Zeitung 1893, S. 751.

<sup>4)</sup> Pharm. Centralh. Bd. 31, S. 649.

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle 1890, No. 31. Arch. d. Pharm. 1892, Heft 8.

<sup>2)</sup> ibid. 1891, Heft 3.

<sup>3)</sup> Pharm. Ztg. 1893, pag. 751.

verhindern, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so lange noch Oel übergang und das Destillat den brennenden Phenolgeschmack zeigte. Das Destillat wurde mit Natronlauge stark übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Neutralöle, Pyridinbasen und etwas Seife in den Aether übergingen. Durch nochmalige Destillation des stark mit Natronlauge übersättigten Verdampfungsrückstandes der ätherischen Auszüge mit Wasserdampf wurden die Neutralöle und Pyridinbasen von den kleinen Mengen Fett getrennt. Die ätherische Ausschüttelung des Destillats wurde zur Trennung der Pyridinbasen von den Neutralölen mit Schwefelsäure geschüttelt. Aus letzterer wurde durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge Pyridinbasen erhalten. Die mit Schwefelsäure ausgeschüttelte ätherische Flüssigkeit soll dann, nach dem Verdampfen des Aethers ca. 10 g der angewandten 500 g Lysol, entsprechend 2 Proz. an Neutralölen ergeben haben, aus denen sich beim Stehen in der Kälte reichliche Mengen blätteriger Krystalle, die sich durch Geruch und Schmelzpunkt (80—80,5°) als Naphtalin zu erkennen gaben, ausschieden. Die Kresole des Lysols sind dann aus der alkalischen Flüssigkeit durch Kohlensäureanhydrid gefällt, durch Aether isoliert und sodann destilliert.

Das Gewicht der getrockneten Kresole soll aus 500 g Lysol nur ca. 200 g = 40 Proz. des Lysols betragen haben. Das spez. Gewicht des isolierten Kresolgemisches wurde bei 20° zu 1,044, die Löslichkeit in Wasser im Verhältnis 2,33 : 100 gefunden. Bei der fraktionierten Destillation der Kresole sind übergegangen:

bis 185°	=	4	Proz. derselben,
von 185—190°	=	90	"
" 190—200°	=	6	"

Ein von uns direkt dem Handel entnommenes Lysol wurde nun nach der oben beschriebenen, von uns jedoch etwas modifizierten Methode der Untersuchung unterzogen: 500 g Lysolum purum wurden zu dem Zwecke unter Zusatz von Chlornatrium mit Wasserdampf destilliert. Noch nach sehr lange fortgesetzter Destillation und nachdem das Destillat längst weder Trübung noch brennenden Phenolgeschmack mehr erkennen ließ, zeigte der Destillationsrückstand deutliche Kresolreaktion, indem eine Probe desselben,

nach dem Eindampfen mit Kalilauge, beim Erwärmen mit Chloroform und einem Stückchen Aetzkali intensive Rotfärbung erzeugte. Das Destillat wurde mit Natronlauge stark übersättigt und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen wurden einige Male mit wenig verdünnter Natronlauge, dann mit etwas Wasser gewaschen, darauf, nachdem der größte Teil des Aethers bei niedriger Temperatur abdestilliert war, mit Chlorcalcium entwässert und sodann durch Verdunstung bei sehr mäßiger Temperatur vollständig vom Aether und durch nicht zu langes Stehenlassen im Chlorcalcium - Exsikkator von der letzten Feuchtigkeit befreit. Der Rückstand betrug 4,714 g, entsprechend 0,94 Prozent des angewandten Lysols; er bildete eine braune, dicke Flüssigkeit, aus der sich allmählich ziemlich reichliche Mengen von Naphtalinblättchen ausschieden und bestand also aus den in 500 g Lysol enthaltenen Neutralölen (Kohlenwasserstoffen) und Pyridinbasen. Eine Kontrolprüfung ergab 4,978 g aus 500 g Lysol, entsprechend 0,995 Proz. Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen, woraus sich ein mittlerer Gehalt von 0,97 Proz. sogenannter Neutralöle (+ Pyridinbasen) ergibt, sonach erheblich weniger, als in dem chem. Laboratorium der Chem. Fabrik auf Aktien zu Berlin gefunden worden ist.

Aus der alkalischen Lösung wurden die Kresole durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäureanhydrid, ein zweites Mal durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt und durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden einigemal mit wenig Wasser gewaschen, nach dem teilweisen Abdestillieren des Aethers, mit in trockenem Chlorwasserstoffstrom geglühtem Chlorcalcium entwässert, filtriert und darauf durch Erhitzen im Wasserbad so viel wie möglich vom Aether befreit. Selbst bei stundenlangem Erwärmen schliesslich in siedendem Wasserbade enthält das Kresol noch erhebliche Mengen Aether, die es bei dieser Temperatur nicht abgibt und ist dadurch noch sehr dünnflüssig. Es wurde nochmals mittelst Chlorcalcium getrocknet und sodann destilliert. Das zum Trocknen verwandte Chlorcalcium wurde zur Entziehung ziemlich erheblicher, nicht zu vernachlässigender Mengen Kresol verschiedentlich mit über Natrium destilliertem Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand mit der Haupt-

menge vereinigt. Beim Destillieren gingen nun zunächst nicht unbedeutende Mengen von Aether über, dann stieg das Thermometer sehr rapid. Bis  $185^{\circ}$  waren 63 g übergegangen, aus denen 9,3 g Kresol erhalten wurden. In 500 g Lysolum purum wurde in dieser Weise in Summa gefunden;

I	II
Kresol 246 g	248,8 g
oder „ 49,2 Proz.	49,7 Proz.
100 Gew.-Teile dieses Kresol ergaben bei der Destillation:	
bis $185^{\circ}$ = 3 Proz.	
von $185-190^{\circ}$ = 20,0 „	
„ $190-195^{\circ}$ = 57,0 „	
„ $195-202^{\circ}$ = 20,0 „	

Das spec. Gew. des Kresolgemisches betrug bei  $20^{\circ}$ : 1,0475.

Den seitens der Chem. Fabrik auf Aktien gefundenen circa 200 g, entsprechend 40 Proz. Kresolen, stehen also bei unsern Versuchen aus der gleichen Menge Lysol im Mittel 247,4 g, entsprechend 49,45 Proz. Kresole gegenüber. Die Resultate aus dem Chem. Laboratorium der Schering'schen Fabrik können deshalb nur auf Grund einer ungenügenden Untersuchungsmethode erhalten worden sein und soweit wir diese letztere an der Hand der gegebenen Beschreibung zu beurteilen im Stande sind, müssen sie wohl wenigstens teilweise darauf zurückgeführt werden, daß nicht lange genug mit Wasserdämpfen überdestilliert worden ist oder daß auch bei dem Trocknen mit Chlorcalcium Verluste entstanden sind. Nach unsern Versuchen gehen noch lange, nachdem die Destillate nicht mehr trübe sind und starker Geschmack nach Kresol nicht mehr vorhanden ist, kleine Mengen von Kresol über, sodaß auch nach Abtreiben von circa 10 Litern wässrigen Dampfdestillats immer noch kleine Reste von Kresol vorhanden sind. Bei der Bestimmung der Neutralöle und Pyridinbasen wurde vielleicht auch aus dem Grund zu viel gefunden, daß die ätherischen Auszüge des alkalischen Destillats nicht mit Natronlauge ausgewaschen sind, und event. etwas Kresol bei den Neutralölen verblieben ist. Obgleich natürlich auch unsere Untersuchungsmethode noch mit gewissen kleinen Fehlern behaftet ist, können wir auf Grund der erhaltenen Resultate doch schließen, daß das Lysolum purum des Handels den garantierten Gehalt an Reinkresol enthält.

In gleicher Weise wie das Lysol haben wir auch einige dem Handel direkt entnommene Proben von Solveol und Solutol (in Originalverpackung) einer Prüfung auf Neutralöle und auf Kresol unterzogen.

250 g Solveol wurden mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Natronlauge stark übersättigt und dreimal mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterließ bei einer Prüfung 0,53 g, entsprechend 0,21 Proz. trockne Neutralöle, bei einer zweiten 0,3 g, entsprechend 0,12 Proz., woraus sich ein mittlerer Gehalt von 0,17 Proz. Neutralölen ergibt. In 42,4 g Solveol sollen 10 g, entsprechend 23,56 Proz. Kresole enthalten sein, in 250 g Solveol folglich 59 g Kresole. Auf diese 59 g Kresol bezogen, berechnen sich die gefundenen 0,415 g Neutralöle auf 0,704 Proz.

Aus den 250 g Solveol wurden ferner 50,7 g trockne Kreosole, entsprechend 20,3 Proz. erhalten. Die erhaltenen Kresole lieferten bei der Destillation folgende Fraktionen:

bis 185°	=	3	Proz.
von 185—190°	=	19,7	"
" 190—195°	=	59,2	"
" 195—202°	=	18,1	"

Eine Bestimmung des Aschengehalts des Solveols ergab in einem Falle 11,33 Proz., in einem andern 11,36 Proz. Die Asche ist in Wasser fast vollständig löslich und besteht der Hauptsache nach aus Natriumcarbonat.

In 250 g Solutol pur. wurden bei ganz gleicher Ausführung der Bestimmung 1,049 g, entsprechend 0,42 Proz. Neutralöle (inkl. Pyridinbasen) gefunden. Auf 100 g Kresol kommen sonach unter Anrechnung von 52,4 Proz. Kresolgehalt, 0,8 Proz. Neutralöle.

Zur Bestimmung der Kresole wurde das durch einfache Destillation des Solutols mit Wasserdampf neben den Neutralölen übergegangene Kresol genau wie oben beschrieben isoliert und für sich bestimmt, der Destillationsrückstand, nach dem Uebertreiben des freien Kresols, mit Salzsäure übersättigt und das dadurch aus dem Kresolnatrium ausgeschiedene Kresol ebenfalls mit Wasserdampf überdestilliert. Es verblieb dabei etwas braune harzartige Masse im Destilliergefäße, welche nach dem Erkalten fest wurde und deren Gewicht nach dem Trocknen 0,5 g betrug.

100 ccm Solutol pur. = 115,4 g sollen 60,4 g. = 52,4 Proz. Gesamt-Kresol enthalten, davon  $\frac{1}{4}$  = 15,1 g oder 13,08 Proz. Kresol in freiem Zustande.

Gefunden wurde freies	Kresol 17,3 Proz.
„ „ gebundenes	„ 30,5 „
	Zusammen 47,8 Proz.

Durch den lebhaften Wasserdampfstrom war also auch ein Teil des Kresols aus dem Kresolnatrium frei gemacht und mit übergetrieben.

Um uns von der Richtigkeit dieser Vermuthung zu überzeugen, destillierten wir eine Lösung, in welcher reines Kresolgemisch mit genau der Hälfte der zur Sättigung erforderlichen Menge Natriumhydroxyd versetzt war, mit Wasserdampf und isolierten die übergetriebenen Kresole in der beschriebenen Weise. Wir fanden dabei, daß von 100 Teilen Kresol 61,5 Teile — statt 50 Teile — direkt mit Wasserdampf und 38,5 Teile nach dem Ansäuern mit Salzsäure übergegangen waren und dadurch unsere Annahme bestätigt.

Zusatz von Chlornatrium zu der Kresolsalze enthaltenden Lösung bewirkt bei der Destillation mit Wasserdampf eine noch stärkere Abspaltung von Kresolen. Aus der Lösung desselben Solutols wurden bei der Destillation mit Wasserdampf, nach Zusatz von Chlornatrium: 23,6 Proz. freie und 24,4 Proz. gebundene, zusammen also auch 48 Proz. Kresole — dieselbe Menge, wie bei dem früheren Versuche — erhalten.

Bei der Destillation dieses Kresols gingen über:

bis 185°	= 2,7 Proz.
von 185—190°	= 22,0 „
„ 190—195°	= 54,5 „
„ 195—202°	= 20,8 „

Reinsolutol ergab einen Aschengehalt von 18,1 Proz.

250 g Solutol. crudum wurden zur Bestimmung der Neutralöle und Pyridinbasen einerseits und der Kresole andererseits einer ganz gleichen Behandlung unterworfen, wie sie bei dem Solutol. purum beschrieben worden ist.

Die Untersuchung ergab einen Gehalt von 2,25 Proz. Neutralölen und Pyridinbasen oder auf 100 Teile Kresol 4,3 Proz. Der Rückstand bildete — wie auch der aus Solut. pur. — ein leichtflüssiges, braunes, nach Pyridin riechendes Liquidum.



An Kresolen wurden erhalten:

1. beim Destillieren im Wasserdampfstrom . . . . .	19,2 Proz.
2. bei weiterer Destillation, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure . . . . .	28,2 „
Kresole zusammen	47,4 Proz.

Bei der fraktionierten Destillation gingen über:

bis 185° =	2,8 Proz.
von 185—190° =	4,4 „
„ 190—195° =	56,6 „
„ 195—202° =	36,2 „

Die Aschenbestimmung im Rohsolutol ergab einen Gehalt von 18 Proz.

Schließlich unterwarfen wir auch noch ein Trikresol aus der Chem. Fabrik auf Aktien einer Prüfung. Das Präparat stellte eine wasserklare Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und einem spez. Gewicht von 1,0493 bei 20° dar. Es hinterließ beim Verdampfen keinen Rückstand und ergab bei der frakt. Destillation folgende Siedepunkte:

	I.	II.
bis 185° =	6,9 Proz.	7,3 Proz.
von 185—190° =	56,0 „	57,0 „
„ 190—195° =	27,2 „	27,0 „
„ 195—202° =	8,8 „	8,2 „
„ 202—205° =	1,1 „	0,5 „

Wir bringen bei dieser Gelegenheit auch einige Einwendungen und Angriffe zur Sprache, welche Hueppe<sup>1)</sup> gegen unsere Ausführungen<sup>2)</sup> über Theeröl-Seifenlösungen und das Lysol gerichtet hat.

Was zunächst die bemängelte Unterscheidung von Kreolin und Lysol betrifft, so müssen wir nach unseren bisherigen Erfahrungen zwar darauf verzichten, Herrn Hueppe den von uns festgestellten Unterschied klar zu machen, glauben aber dem erhobenen Vorwurf gegenüber, als hätten wir dabei eine chemisch unhaltbare Theorie aufgestellt, nicht schweigen zu dürfen. Zunächst weisen wir es ab, den uns imputierten Anspruch einer neuen Theorie über den Unterschied beider Präparate erhoben zu haben; wir haben vielmehr nur eine einfache Erklärung des thatsächlichen Verhaltens derselben gegenüber Wasser gegeben auf Grund unserer allgemeinen Kennt-

<sup>1)</sup> Berl. Klin. Wochenschrift 1893, S. 494.

<sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. Bd. 230, S. 561.

nisse von Lösungen, und was daran theoretisches ist, findet sich in jedem elementaren Lehrbuch über diesen Gegenstand verzeichnet. Ganz im gleichen Sinne wie man beispielsweise von einer Lösung von Aether in Wasser und von Wasser in Aether spricht, wobei bekannt ist, daß man erstere mit beliebig viel Wasser, letztere mit beliebig viel Aether versetzen kann, nicht aber umgekehrt, ohne daß Ausscheidungen eintreten, ganz in gleichem Sinne haben wir die Lysol als Lösungen von Theerölen in wässriger Seife bezeichnet, weil sie sich mit beliebig viel Wasser oder wässriger Seifenlösung ohne Ausscheidung verdünnen lassen, die Kreoline aber als Lösungen von Seife in Theerölen, weil sie, ohne Ausscheidungen zu bilden, mit beliebig viel Theeröl versetzt werden können. Dabei haben wir noch den besonderen Nachweis geführt, daß es ebenso wohl kreolinartige Präparate giebt, die auch ohne Gehalt von Kohlenwasserstoffen beim Verdünnen mit Wasser Ausscheidungen geben, als lysolartige mit Kohlenwasserstoffen — wie z. B. das Lysol. crudum und andere durch das Dammann'sche Patent geschützte Kresolpräparate —, die unter denselben Bedingungen klar bleiben, sowie auch daß jedes Kreolin durch Zusatz eines genügenden Quantum Seife in einen lysolartigen Körper, umgekehrt jedes Lysol mittelst eines Ueberschusses von Theeröl in ein Kreolin umgewandelt werden kann. Wer eine so einfache Erklärung wie die vorstehende nicht begreifen kann, dem müssen wir auch die Berechtigung absprechen, Versuche wie wir sie in dem Nachweis von Phenolen in den Ausscheidungen des Kreolins aus guten Gründen durchgeführt haben, als überflüssig und unnötig zu bezeichnen.

Die von Hueppe in Anspruch genommene Neuheit, daß zwei Stoffe, die an und für sich schwer löslich sind, in Mischung miteinander auch ohne chemische Einwirkung unter Umständen viel leichter löslich sein können, als für sich allein, ist wohl eine auch beim Solveol besonders schön hervortretende interessante Thatsache, sie ist aber nicht neu, denn abgesehen von noch älteren Beispielen stellt auch das Lysol, der unmittelbare Vorläufer des Solveols, ein solches Beispiel dar. Wollte man die in 100 Teilen Lysol enthaltene Seife in den darin enthaltenen 15 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen, so würde dies ebensowenig gelingen wie die Auflösung der in dem Lysol enthaltenen 50 Teile Kresol in der-

selben Menge Wasser, während Seife und Kresol zusammen in jenen 15 Teilen Wasser sich zu einer klaren Flüssigkeit lösen.

Hinsichtlich der Frage der Alkalinität handelt es sich nur noch darum, ob das Lysol in früheren Jahren alkalisch war oder nicht und ob etwa dem Solveol in Bezug auf diesen Punkt die Priorität gebührt. Hätte sich Hueppe die Mühe genommen, die Dammannsche Lysol-Patentschrift durchzulesen, so würde er gefunden haben, daß schon in dieser ersten Publikation, abgesehen allerdings von der Möglichkeit auch alkalische Kresolseifenlösungen herzustellen, darauf abgehoben ist, das Fett mit der „berechneten Menge“ von Alkali zu verseifen, also neutrale Seife zu bilden. Auch Raupenstrauch,<sup>1)</sup> auf dessen Zeugnis Bezug genommen ist, betont ausdrücklich, daß man für die Fabrikation des Lysols schon damals (1891) neutrale Reaktion als das richtige erkannt hatte und er führt deshalb auch die schon früher gemachten gegenteiligen Angaben Behrings in der gleichen Abhandlung auf eine für das Lysol ungeeignete Prüfungsmethode zurück. Auf's entschiedenste müssen wir aber die ganz willkürliche Behauptung Hueppe's zurückweisen, wir hätten gewußt, daß die Lysolfabrikanten neutrales Lysolum purum erst eingeführt haben, als sie einsahen, daß das neutrale Solveol das alkalische Lysol verdrängen mußte. An der Hand der vorliegenden Zeitnotizen läßt sich leicht nachweisen, daß die erste Publikation Hammer's<sup>2)</sup> über Solveol erst nach derjenigen Raupenstrauch's, worin dieser die damals schon bestehende neutrale Reaktion des Lysols betonte, erfolgt ist. Es hätte aber selbst gar nichts zu sagen, wenn dem nicht so wäre, denn jedenfalls steht fest, daß schon im Jahre 1890 in der ersten Publikation<sup>3)</sup> des Einen von uns über Lysol bestimmt und mit Worten gesagt ist, daß das Lysol „eine Lösung von Theerölen in neutralen Seifen“ sei. Es gehört ein eigener Muth dazu, um den wir niemanden beneiden, wenn man es angesichts einer solchen Sachlage fertig bringt, jene Anschuldigung gegen uns zu erheben. Wenn endlich Hueppe zum Beweis dafür, daß das Lysol früher alkalisch ge-

---

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1891, Heft 3.

<sup>2)</sup> Arch. f. Hyg., Bd. XII, „nach einem am 24. April 1891 gehaltenen Vortrag.“

<sup>3)</sup> Pharm. Centralhalle 1890, No. 31.

wesen sei, sich auf das Zeugnis Dammann's beruft, welcher ihm auf dem hygienischen Kongress zu London im Jahre 1891 selbst erklärt habe, daß der von ihm und Hammer getadelte Uebelstand der alkalischen Reaktion bei dem Lysol nicht mehr bestehe und durch Verbesserung des Verfahrens behoben sei, so muß auch hier wieder insofern ein grober Irrtum vorliegen, als wir im Besitz eines Briefes des Herrn Dammann vom 19. Oktober 1893 sind, worin dieser erklärt, daß er überhaupt noch nicht in England war und auch einen Professor Hüppe nicht kenne.“

Ebenso weisen wir den Versuch zurück, der darauf hinausläuft, den Glauben zu erwecken, als ob man die Zusammensetzung des Lysols geflissentlich verheimlicht habe, und daß dieselbe großen Schwankungen unterworfen sei. Genauer und ausführlicher als in den Arbeiten von Raupenstrauch, von uns und anderen in zahlreichen Publikationen das Lysol beschrieben und charakterisiert ist, dürfte wohl kaum die Zusammensetzung eines anderen Kresolpräparates und überhaupt ähnlicher Präparate angegeben sein und ebenso war auch der Gehalt an wirksamem Kresol von Anfang an genau präzisiert und auf den einzelnen Flaschen verzeichnet, dieser Gehalt auch durch eine wirksame und zuverlässige Kontrolle gesichert. Eine frühere inkonstante Zusammensetzung des Lysols durch die von der Fabrik zur Sicherung der Konsumenten für gut befundene Einführung dieser Kontrolle seitens zuverlässiger Fachmänner beweisen zu wollen, ist uns absolut unverständlich. — Auch die Behauptung Hueppe's, die Fabrikanten des Lysols hätten niemals ehrlich eingestanden, daß ihre Präparate giftig, d. h. daß sie nur relativ ungiftig seien, ist völlig aus der Luft gegriffen, denn aus zahlreichen Veröffentlichungen geht das Gegenteil hervor und es liegen uns Geschäftspublikationen vor, in denen die toxische Dosis des Lysols im Verhältnis zu Karbolsäure und zu Kreolin genau aufgeführt ist. Mit vollem Recht allerdings wurde wiederholt auf die relative Ungiftigkeit des Lysols gegenüber der Karbolsäure, auch gegenüber Kreolin und ähnlichen Präparaten hingewiesen, was ja auch in neuester Zeit durch die Versuche von Maass<sup>1)</sup> aufs glänzendste bestätigt wurde, welcher fand, daß das Lysol um das

---

<sup>1)</sup> D. Arch. f. Klin. Medic. 1894.

achtfache weniger giftig als die Karbolsäure sei, und daß es unbedenklich zur Therapie vieler interner Krankheiten herangezogen werden könne.

Auf den Wert oder Unwert der Seife im Lysol wollen wir nicht nochmals ausführlich zurückkommen. Eine einfache Ueberlegung wird jeden vernünftigen Menschen — Herr Hueppe beliebte diese Redewendungen zuerst in unsere Diskussion einzuführen — in die Lage versetzen, sich selbst ein Urteil darüber zu bilden und zu finden, daß je nach Gebrauchszweck die Seife nützlich oder nicht nützlich sein kann. Jedenfalls aber glauben wir die von Hueppe mitgeteilten, gelegentlich der Choleraepidemie in Hamburg gemachten Erfahrungen über Verwendung der Kresol-Seifen, als nicht ganz ungetrübte, mit Vorsicht aufnehmen zu sollen.

Auch hinsichtlich der antiparasitären Wirkung der verschiedenen Kresolpräparate müssen wir uns auf wenige Bemerkungen beschränken. Nennenswerte Einwendungen gegen die von uns behauptete Unzulässigkeit der sechs ersten Versuchsreihen Hammer's<sup>2)</sup> zur Vergleichung der antiparasitären Wirkung verschiedener Kresolpräparate sind nicht gemacht worden und es darf deshalb wohl angenommen werden, daß unsere Behauptung, bei jenen Versuchen sei von ganz ungleichen Kresolmengen ausgegangen worden und die bezüglichen Resultate seien deshalb für Vergleichszwecke wertlos, als richtig anerkannt wird. Nur Versuchsreihe VII bezieht sich auf gleiche Kresolmengen, ergibt aber auch ganz andere Resultate.

Wenn im übrigen einzelnen Forschern hinsichtlich ihrer Versuchsweise Irrtümer vorgeworfen werden, welche für Solveol und Solutol zu einer Unterschätzung des Wertes dieser Präparate geführt haben sollen, so wird es Sache Jener sein, darauf die Antwort zu geben. Eine solche Antwort ist denn auch von einer Seite bereits erfolgt, indem Gruber<sup>1)</sup> auf Grund neuerer Versuche von Heider, dessen frühere Versuche bemängelt worden waren, darthut, daß das Solutol die für dasselbe in Anspruch genommenen stark desinfizierenden Wirkungen nicht besitzt. Das Urteil lautet „Vergleicht man die Wirkung der Solutole auf die vegetieren-

<sup>2)</sup> Arch. f. Hygiene 1892, Bd. XIV, S. 127.

<sup>1)</sup> „Das Oesterr. Sanitätswesen“, Organ f. d. Publikat. d. k. k. Oberst. Sanit.-Rates, Jahrg. V, vom 24. August 1893.

den Bakterien mit der Wirkung anderer Kresollösungen, so erscheint diese Herstellungsweise kresolhaltiger Desinfektionsmittel nicht besonders zweckmäßig. Besonders auffällig ist die höchst unbedeutende Einwirkung der Solutole auf den gelben Eitercoccus. Während eine  $\frac{1}{2}$ prozentige wässrige Lösung der Theerölkresole oder der „100prozentigen Carbolsäure“ den Aureus binnen 10—20 Minuten tötet, eine 1prozentige Lösung eines Gemisches aus gleichen Teilen Schmierseife und Kresol dasselbe leistet, ist bei Anwendung von 0,83 Proz. Reinsolutol, welches ebenfalls  $\frac{1}{2}$  Proz. Kresol enthält, eine Einwirkungsdauer von 5—6 Stunden zur Abtötung erforderlich. Es ist eben durchaus nicht so, wie behauptet worden ist, daß sich im Solutol die Wirkung der Natronlauge mit der des Kresols summiere, sondern das Kresolnatrium besitzt eine ganz wesentlich geringere Wirksamkeit, als das freie Kresol, gerade so wie — längst bekanntermaßen — Phenol - Natrium, - Kalium, - Calcium der freien Carbolsäure nachstehen.“ Auch die Wirkung der Solutole auf Milzbrandsporen sei bei gewöhnlicher Temperatur, so wird weiter ausgeführt, weit schwächer, als in der Litteratur angegeben ist. Reinsolutol könne vom Gesichtspunkte der Praxis aus geradezu als unwirksam bezeichnet werden. In einer 8,3prozentigen Lösung (mit 5 Proz. Kresol) lebten die Milzbrandsporen noch am zehnten Tage, ebenso in der 10prozentigen Lösung. Selbst in einer 16,6prozent. Lösung mit 10 Proz. Kresol wurden die Sporen noch am 5. Tage lebend gefunden. Etwas wirksamer zeigte sich Rohsolutol, desgleichen erhöhte Temperatur, doch habe man auch in diesem Punkte die Wirkung der Solutole weit überschätzt und das Schlufsurteil lautet: „Nach allem können die Solutole, trotzdem sie ohne Zweifel brauchbar sind, nicht allzu günstig beurteilt werden. Eine Herstellungsweise, bei der der wirksame Bestandteil geschwächt wird, kann nicht rationell genannt werden.“ In vielen Fällen seien die reinwässrigen, in anderen die Kresolseifenlösungen, in denen die Wirkungsweise des Kresols unverändert enthalten ist, weit praktischer als die Solutole.

Da von den in 100 ccm Solutol enthaltenen 60,4 g Kresol nur 15,1 g in freiem Zustande vorhanden sind, so daß eine 4prozentige Lösung thatsächlich nur 1 Proz. freies Kresol enthält, so können die von Heider erhaltenen Resultate nicht Wunder nehmen.

Bei einem Vergleich von Solveol und Lysol muß auch noch in Betracht gezogen werden der hohe Aschengehalt des ersteren, welcher nach unseren Untersuchungen fast das doppelte beträgt (11,3 Proz.), von dem des Lysols (6,5—6,8 Proz.), und da das letztere trotzdem mehr als doppelt so viel Kresol enthält als das Solveol, kommt auf 1 Teil Kresol in Form von Solveol ungefähr die vierfache Menge an Asche als in Form von Lysol. Dieser unverhältnismäßige Ballast an mineralischer Substanz im Solveol, der allerdings notwendig ist, um das Kresol in Wasser genügend löslich zu machen, dürfte wohl mit dazu beitragen, daß (berechnet nach den Engros-Preisen von E. Merck für 1 Kiloflasche) das Kilogramm Kresol in Form von Solveol auf 8 M., in Form von Lysol nur auf 3 M. 80 Pf. zu stehen kommt. Die kresotinsauren Salze besitzen eben nicht die gleich starke wasserlösende Wirkung gegenüber den Kresolen wie die fettsauren Salze, die Seifen, die gerade in dieser Beziehung vor allen bis jetzt untersuchten organischsauren Salzen ausgezeichnet sind.

---

## Ueber Natriumpyrophosphate.

Von Theodor Salzer.

(Eingegangen am 7. VII. 1894).

Lothar Meyer sagt in seinen modernen Theorien der Chemie\*), daß die Alkalimetalle ziemlich allgemein als einwertig angenommen werden, daß aber von keiner einzigen ihrer Verbindungen das Molekulargewicht bestimmt ist. Es scheint mir nun, daß eine etwaige Mehrwertigkeit der Alkalimetalle nicht ohne Einfluß auf die größere oder geringere Leichtigkeit der Bildung der verschiedenen Salze mehrbasischer Säuren sein müßte. So sprach für die Zweiwertigkeit dieser Metalle die leichte Bildung von Dinatriumorthophosphat aus Lösungen mit überschüssiger Basis oder Säure, und ferner das Nichtbekanntsein von Tri- und Mono-Alkali-pyrophosphaten. Dieser Annahme widersprach jedoch die Schwierigkeit der Bildung von reinen Di-Alkalicitraten, auf welche ich im Archiv der Pharmacie, Bd. 31, S. 514, hingewiesen habe; damit fiel

---

\*) 4. Aufl. § 176.